



X Oktoberfórum – PPGEQ

04 a 07 de outubro de 2011

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE PRODUÇÃO DE PEAD

Isadora de Souza Moreira¹, Jorge Otávio Trierweiler¹, Marcelo Farenzena¹, Gustavo Alberto Neumann²

¹ GIMSCOP – Grupo de intensificação, modelagem, simulação, controle e otimização de processos

² Braskem S.A.

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {isasm, jorge}@enq.ufrgs.br

Resumo: O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo fenomenológico e os resultados da simulação de um reator do tipo Slurry, de produção de polietileno de alta densidade. A simulação está sendo realizada no ambiente EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) e estão sendo utilizados dados de uma planta industrial. Os resultados da simulação serão posteriormente utilizados para o desenvolvimento de modelos para controle avançado de processos. As variáveis de interesse são a taxa de produção, índice de fluidez e densidade do polímero.

Palavras-chave: Simulação, polietileno, Slurry, EMSO.

1. Introdução

A modelagem fenomenológica de reatores químicos é muito utilizada na indústria do plástico. Dentre as aplicações estão o aperfeiçoamento do processo, treinamentos de engenharia e operação e a implantação de controle avançado de processos. O controle avançado de processos tem como objetivo alcançar o ponto ótimo operacional através da supervisão do processo como um todo, considerando as relações entre as variáveis e dos diferentes comportamentos dinâmicos. Os modelos fenomenológicos fornecem as relações entre as variáveis de interesse, como as realações entre vazões de alimentação e a taxa de produção, índice de fluidez e densidade da resina.

A área de polimerização da planta é composta por dois reatores do tipo CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*), que trabalham em série, e por um vaso de flash. Após sair do segundo reator o polímero vai para um vaso de pós-reação e por fim para as etapas de separação, silos de armazenamento e extrusão. O sistema formado pelos dois reatores, pelo vaso de flash e equipamentos auxiliares é mostrado na Figura 1.

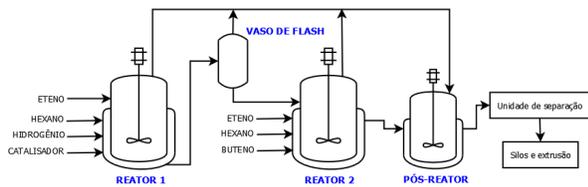


Figura 1: Fluxograma da área de reação

O primeiro reator é alimentado pelo fundo com hexano, responsável por manter o polímero formado em suspensão. Além do solvente puro, também é alimentado o chamado licor-mãe, hexano proveniente da área de recuperação de solvente. Além do solvente, o reator recebe o eteno, que é o monômero da reação, alimentado na forma gasosa. O catalisador é injetado na forma de um sólido em suspensão de hexano, também pelo fundo do reator. Hidrogênio é injetado para regular o tamanho das cadeias de polímero, atuando como controlador do índice de fluidez da resina (IF). Também se faz necessária a injeção de um alquil-alumínio, chamado de ativador, cuja função é reagir com eventuais impurezas e manter o catalisador ativo. O controle de temperatura é feito através da camisa de resfriamento e através de trocadores de calor externos aos reatores.

A descarga dos reatores trabalha em cascata com o controle de nível. A pressão do reator é controlada pela injeção de eteno e catalisador.

O primeiro reator geralmente produz um polímero com alto índice de fluidez. Já o segundo produz uma resina com IF baixo, sendo necessário retirar, através de purga, o hidrogênio oriundo do primeiro reator. Para reduzir a perda de eteno, devido a purga de gases no segundo reator, o hidrogênio dissolvido no polímero proveniente do primeiro reator, pode ser removido no vaso de flash.

O segundo reator recebe a suspensão proveniente do vaso de flash, além de solvente, eteno e buteno, que tem a função de controlar a densidade do polímero formado. O controle de IF no segundo reator é feito apenas através da purga dos gases.

A suspensão que sai do segundo reator é enviada ao

vaso de pós-reação, que tem a função de concluir a reação dos monômeros remanescentes.

2. Materiais e Métodos

O modelo cinético a ser apresentado a seguir baseia-se no trabalho desenvolvido por Fontes (2001). Para entender as reações de polimerização que serão posteriormente apresentadas é necessário citar algumas considerações feitas neste trabalho:

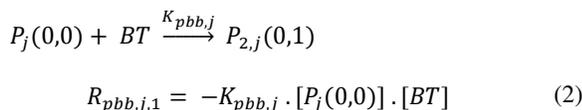
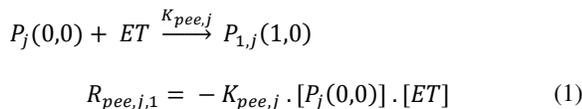
- A reação de ativação do sítio ocorre antes do catalisador ser alimentado aos reatores;
- A constante cinética de propagação é considerada como igual à constante de iniciação;
- São admitidas reações de transferência de cadeia espontânea, para monômero, comonômero e cocatalisador;
- Assume-se que as constantes cinéticas independem do tamanho da cadeia;
- A reação de desativação do catalisador por envenenamento é desprezada;
- A formação de cadeias longas provenientes da transferência de cadeia espontânea não é contemplada.

A reação de polimerização do etileno está dividida nas seguintes etapas: iniciação, propagação, transferência de cadeia e desativação. Na iniciação o sítio ativo reage com o monômero ou comonômero iniciando a formação do polímero. Na reação de propagação as cadeias crescem através da reação com monômero e comonômero. Na transferência de cadeia, o polímero vivo pode reagir espontaneamente, com hidrogênio, monômero ou cocatalisador. A reação de transferência gera sítios ativos livres e polímero morto. Da reação de desativação, formam-se polímero morto e sítios desativados.

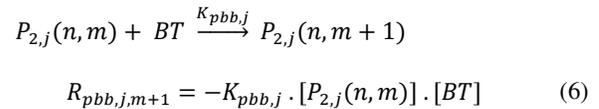
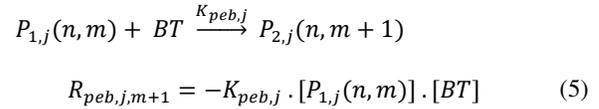
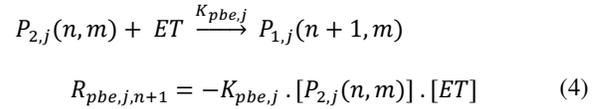
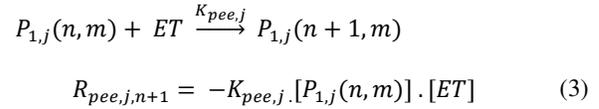
A seguir serão representadas as reações de polimerização de eteno (ET), ocorridas no sítio j , na presença do comonômero buteno (BT), do terminador de cadeias hidrogênio (H_2) e de cocatalisador (CC). Os índices subscritos 1 e 2 referem-se ao tipo de terminação de cadeia. O índice 1 indica que a cadeia é terminada em eteno, e o índice 2 indica terminação em buteno. Os números entre parêntesis indicam a quantidade de unidades repetitivas de cada monômero na cadeia. $P_{1,j}(1,0)$ corresponde a uma cadeia terminada em eteno, com uma unidade repetitiva de eteno e nenhuma de buteno. $P_{2,j}(n, m + 1)$ corresponde a uma cadeia terminada em buteno, com n unidades repetitivas de eteno e $(m+1)$ unidades repetitivas de buteno. $P_j(0,0)$ corresponde ao sítio ativo livre.

Abaixo estão as reações de polimerização do etileno, seguidas de suas respectivas taxas de reação.

Iniciação da cadeia:

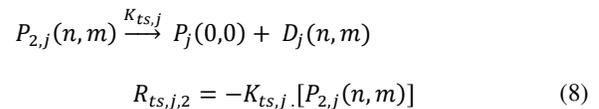
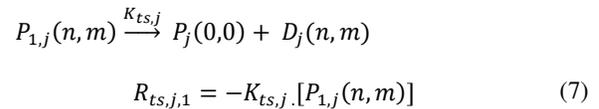


Propagação da cadeia:

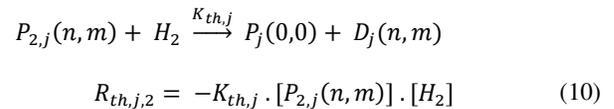
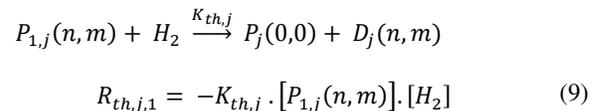


Transferência de cadeia:

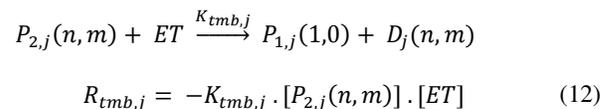
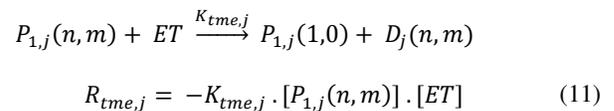
Transferência espontânea:



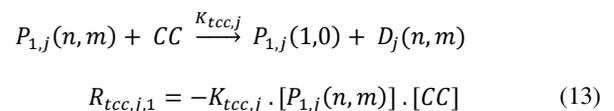
Transferência para hidrogênio:



Transferência para monômero:



Transferência para cocatalisador:



$$P_{2,j}(n, m) + CC \xrightarrow{K_{tcc,j}} P_{1,j}(1,0) + D_j(n, m)$$

$$R_{tcc,j,2} = -K_{tcc,j} \cdot [P_{2,j}(n, m)] \cdot [CC] \quad (14)$$

Desativação:

$$P_{1,j}(n, m) \xrightarrow{K_{d,j}} Cd_j + D_j(n, m)$$

$$R_{d,j,1} = -K_{d,j} \cdot [P_{1,j}(n, m)] \quad (15)$$

$$P_{2,j}(n, m) \xrightarrow{K_{d,j}} Cd_j + D_j(n, m)$$

$$R_{d,j,2} = -K_{d,j} \cdot [P_{2,j}(n, m)] \quad (16)$$

2.1. Taxas de produção de cadeias vivas e mortas

Para construir o modelo cinético é necessário obter a taxas de consumo dos reagentes e as taxas de formação dos produtos. A partir das reações descritas acima, pode-se obter as taxas de produção de cada tipo de cadeia.

A taxa de produção de polímero vivo, homopolímero, de comprimento unitário é descrita pela equação abaixo e é obtida da soma das taxas de consumo e formação das cadeias deste tipo. C_{ET} , C_{BT} , C_{H_2} e C_{CC} representam respectivamente as concentrações de etileno, buteno, hidrogênio e cocatalisador na superfície do catalisador.

$$\frac{dP_{1,j}(1,0)}{dt} = K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot P_j(0,0) - K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(1,0) - K_{peb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{1,j}(1,0) - K_{ts,j} \cdot P_{1,j}(1,0) - K_{th,j} \cdot P_{1,j}(1,0) \cdot C_{H_2} + K_{tme,j} \cdot C_{ET} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{1,j}(n, m) - K_{tme,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(1,0) + K_{tmb,j} \cdot C_{ET} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{2,j}(n, m) + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{1,j}(n, m) - K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot P_{1,j}(1,0) + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{2,j}(n, m) - K_{d,j} \cdot P_{1,j}(1,0) \quad (17)$$

Repetindo o procedimento para as cadeias de polímero vivo, homopolímero, com comprimento maior do que a unidade, obtém-se:

$$\frac{dP_{1,j}(n,0)}{dt} = K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(n-1,0) - K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(n,0) + K_{peb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{1,j}(n,0) - K_{ts,j} \cdot P_{1,j}(n,0) - K_{th,j} \cdot P_{1,j}(n,0) \cdot C_{H_2} - K_{tme,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(n,0) - K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot P_{1,j}(n,0) - K_{d,j} \cdot P_{1,j}(n,0) \quad (18)$$

A taxa de formação de polímero vivo, copolímero é dada pela equação:

$$\frac{dP_{1,j}(n, m)}{dt} = K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(n-1, m) - K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(n, m) + K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{2,j}(n-1, m) - K_{peb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{1,j}(n, m) - K_{ts,j} \cdot P_{1,j}(n, m) - K_{th,j} \cdot P_{1,j}(n, m) \cdot C_{H_2} - K_{tme,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{1,j}(n, m) - K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot P_{1,j}(n, m) - K_{d,j} \cdot P_{1,j}(n, m) \quad (19)$$

Analogamente, pode-se escrever os balanços para $P_{2,j}(0,1)$, $P_{2,j}(0, m)$ e $P_{2,j}(n, m)$. A taxa de produção de polímero vivo, homopolímero, de comprimento unitário é dada a seguir:

$$\frac{dP_{2,j}(0,1)}{dt} = K_{pbb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_j(0,0) - K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{2,j}(0,1) - K_{pbb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{2,j}(0,1) - K_{ts,j} \cdot P_{2,j}(0,1) - K_{th,j} \cdot P_{2,j}(0,1) \cdot C_{H_2} - K_{tmb,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{2,j}(0,1) - K_{tcb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{2,j}(0,1) - K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot P_{2,j}(0,1) - K_{d,j} \cdot P_{2,j}(0,1) \quad (20)$$

A taxa de reação de polímero vivo, homopolímero, com comprimento maior do que a unidade é dada pela equação:

$$\frac{dP_{2,j}(0, m)}{dt} = -K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{2,j}(0, m) - K_{pbb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{2,j}(0, m) + K_{pbb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{2,j}(0, m-1) - K_{ts,j} \cdot P_{2,j}(0, m) - K_{th,j} \cdot P_{2,j}(0, m) \cdot C_{H_2} - K_{tmb,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{2,j}(0, m) - K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot P_{2,j}(0, m) - K_{d,j} \cdot P_{2,j}(0, m) \quad (21)$$

E, finalmente, a taxa de formação de polímero vivo, copolímero está descrita na equação:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{2,j}(n, m)}{dt} = & -K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{2,j}(n, m) \\ & + K_{peb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{1,j}(n, m - 1) \\ & - K_{pbb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{2,j}(n, m) \\ & + K_{pbb,j} \cdot C_{BT} \cdot P_{2,j}(n, m - 1) \\ & - K_{ts,j} \cdot P_{2,j}(n, m) \\ & - K_{th,j} \cdot P_{2,j}(n, m) \cdot C_{H_2} \\ & - K_{tmb,j} \cdot C_{ET} \cdot P_{2,j}(n, m) \\ & - K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \cdot P_{2,j}(n, m) \\ & - K_{d,j} \cdot P_{2,j}(n, m) \end{aligned} \quad (22)$$

Para concluir a construção do modelo cinético é necessário introduzir a definição dos momentos estatísticos de Poisson, que permitirá transformar um conjunto infinito de equações, gerados pelos balanços de massa de todos os tipos de cadeias, em um conjunto finito de equações (FONTES, 2001).

Momento de ordem ik relativo às cadeias vivas $P_{1,j}(n, m)$ associadas ao sítio j :

$$\lambda_{1,j}^{i,k} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^i \cdot m^k \cdot P_{1,j}(n, m) \quad (23)$$

Momento de ordem ik relativo às cadeias vivas $P_{2,j}(n, m)$ associadas ao sítio j :

$$\lambda_{2,j}^{i,k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} n^i \cdot m^k \cdot P_{2,j}(n, m) \quad (24)$$

Momento de ordem ik relativo às cadeias mortas $D_j(n, m)$ associadas ao sítio j :

$$\lambda_j^{i,k} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^i \cdot m^k \cdot D_j(n, m) \quad (25)$$

2.2. Descrição física dos momentos estatísticos do polímero

Momento estatístico de ordem zero:

$$\lambda_{1,j}^{0,0} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} P_{1,j}(n, m) \quad (26)$$

$$\lambda_{2,j}^{0,0} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} P_{2,j}(n, m) \quad (27)$$

O momento estatístico de ordem zero corresponde ao número de cadeias de polímero formadas (NEUMANN, 2001).

Momento estatístico de ordem um:

$$\lambda_{1,j}^{1,0} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n \cdot P_{1,j}(n, m) \quad (28)$$

$$\lambda_{2,j}^{0,1} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m \cdot P_{2,j}(n, m) \quad (29)$$

O momento estatístico de ordem um corresponde ao número de unidades repetitivas formadas (NEUMANN, 2001).

O momento de ordem dois está relacionado com a variância da distribuição dos pesos moleculares (GAMBETTA, 2001)

2.3. Balanço para as diferentes terminações – Taxas de produção dos momentos estatísticos

Partindo das equações das taxas de produção descritas pelas equações 17-22, e após algumas manipulações matemáticas, obtém-se as taxas de produção dos momentos estatísticos. No primeiro reator não é alimentado comonômero, portanto a concentração de buteno será desconsiderada nas equações seguintes.

$$\begin{aligned} R_{p\lambda_{1,j}^{0,0}} = & K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot P_j(0,0) \\ & - (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j}) \lambda_{1,j}^{0,0} \\ & + (K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \\ & + K_{tmb,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{0,0} \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} R_{p\lambda_{2,j}^{0,0}} = & -(K_{d,j} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} \\ & + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\ & + K_{pbe,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{0,0} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} R_{p\lambda_{1,j}^{1,0}} = & K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot (P_j(0,0) + \lambda_{1,j}^{0,0}) \\ & - (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} \\ & + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{1,0} \\ & + K_{pbe,j} \cdot C_{ET} (\lambda_{2,j}^{0,0} + \lambda_{2,j}^{1,0}) \\ & + (K_{tme,j} \cdot C_{ET} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC}) \lambda_{1,j}^{0,0} \\ & + (K_{tmb,j} \cdot C_{ET} \\ & + K_{tcc,j} \cdot C_{CC}) \lambda_{2,j}^{0,0} \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned} R_{p\lambda_{1,j}^{0,1}} = & -(K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\ & + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{0,1} \\ & + K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot \lambda_{2,j}^{0,1} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} R_{p\lambda_{1,j}^{1,1}} = & -(K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\ & + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{1,1} \\ & + K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot \lambda_{1,j}^{0,1} \\ & + K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot (\lambda_{2,j}^{0,1} + \lambda_{2,j}^{1,1}) \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_{1,j}^{20}} = & -(K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{20} \\
& + K_{pee,j} \cdot C_{ET} \cdot (P_j(0,0) + 2 \cdot \lambda_{1,j}^{10} \\
& + \lambda_{1,j}^{00}) \\
& + K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot (\lambda_{2,j}^{20} + 2 \cdot \lambda_{2,j}^{10} \\
& + \lambda_{2,j}^{00}) \\
& + (K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{00} \\
& + (K_{tmb,j} \cdot C_{ET} \\
& + K_{tcc,j} \cdot C_{CC}) \lambda_{2,j}^{00}
\end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_{1,j}^{02}} = & -(K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{02} \\
& + K_{pbe,j} \cdot C_{ET} \cdot \lambda_{2,j}^{02}
\end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_{2,j}^{10}} = & -(K_{d,j} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} \\
& + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{pbe,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{10}
\end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_{2,j}^{01}} = & -(K_{d,j} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} \\
& + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{pbe,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{01}
\end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_{2,j}^{11}} = & -(K_{d,j} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} \\
& + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{pbe,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{11}
\end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_{2,j}^{20}} = & -(K_{d,j} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} \\
& + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{pbe,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{20}
\end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_{2,j}^{02}} = & -(K_{d,j} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} \\
& + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{pbe,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{02}
\end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_j^{00}} = & (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{00} \\
& + (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} \\
& + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{00}
\end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_j^{10}} = & (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{10} \\
& + (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} \\
& + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{10}
\end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_j^{01}} = & (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{01} \\
& + (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} \\
& + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{01}
\end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_j^{11}} = & (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{11} \\
& + (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} \\
& + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{11}
\end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_j^{20}} = & (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{20} \\
& + (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} \\
& + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{20}
\end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned}
R_{p\lambda_j^{02}} = & (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} \\
& + K_{tme,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{1,j}^{02} \\
& + (K_{d,j} + K_{th,j} \cdot C_{H_2} + K_{ts,j} \\
& + K_{tcc,j} \cdot C_{CC} + K_{tmb,j} \cdot C_{ET}) \lambda_{2,j}^{02}
\end{aligned} \quad (47)$$

Taxa de produção de sítios ativos livres:

$$\begin{aligned}
R_{P_j(0,0)} = & -(K_{pee,j} \cdot C_{ET} + K_{d,j}) P_j(0,0) \\
& + K_{th,j} \cdot C_{H_2} (\lambda_{1,j}^{00} + \lambda_{2,j}^{00})
\end{aligned} \quad (48)$$

Taxa de consumo de monômero:

$$\begin{aligned}
R_{C_{ET}} = & K_{pee,j} \cdot C_{ET} (P_j(0,0) + \lambda_{1,j}^{00}) \\
& + K_{tme,j} \cdot \lambda_{1,j}^{00} + K_{pbe,j} \cdot \lambda_{2,j}^{00} \\
& + K_{tmb,j} \cdot \lambda_{2,j}^{00}
\end{aligned} \quad (49)$$

Taxa de consumo de hidrogênio:

$$R_{H_2} = K_{th,j} \cdot C_{H_2} (\lambda_{1,j}^{00} + \lambda_{2,j}^{00}) \quad (50)$$

Taxa de consumo de cocatalisador:

$$R_{CC} = K_{tcc,j} \cdot C_{CC} (\lambda_{1,j}^{00} + \lambda_{2,j}^{00}) \quad (51)$$

2.4. Balanços de massa

Para melhor entendimento dos balanços de massa, é necessário detalhar a estrutura adotada neste trabalho. A Figura 2 representa as fases contidas dentro do reator, e refere-se apenas ao primeiro reator, assim como as equações 52-76.

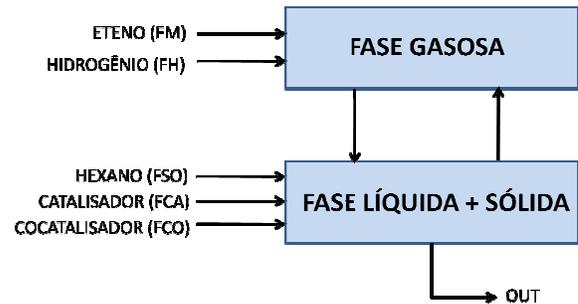


Figura 2: Estrutura das fases no reator

O balanço de massa global para etileno leva em consideração a alimentação de monômero fresco (cm_{ET} representa a concentração molar do eteno na corrente de entrada), a parcela que sai do reator dissolvida na lama e o consumido pela reação.

$$\frac{d(n_{ET})}{dt} = FM \cdot cm_{ET} - C_{ET} \cdot Out - R_{C_{ET}} \cdot V_l \quad (52)$$

Onde V_l e V_g são os volume de lama (líquido + sólido) e de gás, respectivamente. O número total de mols de etileno presente no reator é obtido através da seguinte equação, onde C_{ET}^g representa a concentração de etileno na fase gasosa:

$$n_{ET} = C_{ET}^g \cdot V_g + C_{ET} \cdot V_l \quad (53)$$

O balanço para o hidrogênio é análogo:

$$\frac{d(n_{H_2})}{dt} = FH \cdot cm_{H_2} - C_{H_2} \cdot Out - R_{H_2} \cdot V_l \quad (54)$$

Onde:

$$n_{H_2} = C_{H_2}^g \cdot V_g + C_{H_2} \cdot V_l \quad (55)$$

Cocatalisador e sítios ativos estão presentes somente na fase líquida + sólida, portanto os balanços de massa para estes componentes são:

Cocatalisador:

$$V_l \cdot \frac{d(C_{CC})}{dt} = FCO \cdot cm_{CC} - C_{CC} \cdot Out - R_{CC} \cdot V_l \quad (56)$$

Sítios ativos livres:

$$V_l \cdot \frac{d(P_j(0,0))}{dt} = FCA \cdot cm_{cat} - P_j(0,0) \cdot Out - R_{P_j(0,0)} \cdot V_l \quad (57)$$

Solvente:

$$\frac{d(n_{C_6})}{dt} = FSO \cdot cm_{C_6} - C_{C_6} \cdot Out \quad (58)$$

Onde:

$$n_{C_6} = C_{C_6}^g \cdot V_g + C_{C_6} \cdot V_l \quad (59)$$

Um balanço de massa para o polímero produzido pode ser escrito, levando-se em consideração que a taxa de produção do polímero é igual à taxa de consumo do monômero:

$$V_l \cdot \frac{d(C_{pol})}{dt} = R_{C_{ET}} \cdot V_l - C_{pol} \cdot Out \quad (60)$$

Com o intuito de manter o volume de lama constante - controle de nível perfeito, foi feito um balanço de massa

estático na fase líquida + sólida, conforme a equação abaixo.

$$FSO \cdot cm_{C_6} \cdot MM_{C_6} + R_{C_{ET}} \cdot V_l \cdot MM_{pol} = [C_{C_6} \cdot MM_{C_6} + C_{pol} \cdot MM_{pol}] \cdot Out \quad (61)$$

Onde MM_{pol} corresponde à massa molar do polímero e MM_{C_6} corresponde à massa molar do hexano. Os demais componentes presentes na fase líquida foram desconsiderados, pois suas concentrações são baixas.

Os balanços de massa para polímero vivo têm a seguinte forma:

$$V_l \cdot \frac{d(\lambda_{1,j}^{ik})}{dt} = R_{p\lambda_{1,j}^{ik}} \cdot V_l - F_{out} \cdot \lambda_{1,j}^{ik} \quad (62)$$

$$V_l \cdot \frac{d(\lambda_{2,j}^{ik})}{dt} = R_{p\lambda_{2,j}^{ik}} \cdot V_l - F_{out} \cdot \lambda_{2,j}^{ik} \quad (63)$$

A mesma regra se aplica para os balanços de momentos de polímero morto:

$$V_l \cdot \frac{d(\Lambda_j^{ik})}{dt} = R_{p\Lambda_j^{ik}} \cdot V_l - F_{out} \cdot \Lambda_j^{ik} \quad (64)$$

As equações para obtenção das taxas de reação apresentadas até aqui utilizam as concentrações dos reagentes na superfície do catalisador, isto é, as concentrações na fase líquida + sólida. Porém, estas concentrações não são medidas diretamente. Tem-se apenas a medição das frações molares dos componentes na fase gasosa. Para obter as concentrações na fase onde ocorre a reação, é necessário estabelecer relações entre as fases, conforme apresentado nas equações a seguir.

Para calcular estas relações, faz-se necessário obter as frações molares dos componentes presentes em ambas as fases:

$$x_{C_2} = \frac{C_{ET}}{(C_{ET} + C_{H_2} + C_{C_6})} \quad (65)$$

$$y_{C_2} = \frac{C_{ET}^g}{(C_{ET}^g + C_{H_2}^g + C_{C_6}^g)} \quad (66)$$

$$x_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{(C_{ET} + C_{H_2} + C_{C_6})} \quad (67)$$

$$y_{H_2} = \frac{C_{H_2}^g}{(C_{ET}^g + C_{H_2}^g + C_{C_6}^g)} \quad (68)$$

$$x_{C_6} = \frac{C_{C_6}}{(C_{ET} + C_{H_2} + C_{C_6})} \quad (69)$$

$$y_{C_6} = \frac{C_{C_6}^g}{(C_{ET}^g + C_{H_2}^g + C_{C_6}^g)} \quad (70)$$

Considerando que os gases presentes no topo do reator apresentam comportamento ideal, a pressão total pode ser descrita como:

$$P = (C_{ET}^g + C_{H_2}^g + C_{C_6}^g) \cdot R \cdot T \quad (71)$$

A relação entre as fases líquida e gás pode ser obtida a partir da lei de Henry:

$$P \cdot y_{C_2} = x_{C_2} \cdot h_{C_2} \quad (72)$$

$$P \cdot y_{H_2} = x_{H_2} \cdot h_{H_2} \quad (73)$$

A relação entre fases para o solvente é dada pela equação de Raoult:

$$P \cdot y_{C_6} = x_{C_6} \cdot P_{vap_{C_6}} \quad (74)$$

2.5. Constantes cinéticas

As constantes cinéticas são obtidas a partir da fórmula de Arrhenius, e variam de acordo com a temperatura do reator. K_0 é a constante pré-exponencial e E_a é a energia de ativação de cada reação. As equações para obtenção das constantes cinéticas seguem a seguinte forma genérica:

$$K_i = K_{0,i} \cdot e^{-\frac{E_{a,i}}{R \cdot T}} \quad (75)$$

As constantes de Henry, a pressão de vapor do hexano, as constantes pré-exponenciais e as energias de ativação utilizadas neste trabalho foram obtidas com base nos dados e nas equações apresentadas por Fontes (2001).

2.6. Cálculo da taxa de produção no reator

A taxa de produção de polímero, conforme apresentado na equação (60), é obtida a partir da taxa de consumo de etileno. Multiplicando esta taxa pela massa molecular do monômero (w_1) e pelo volume de lama, obtém-se a produção instantânea do reator:

$$\begin{aligned} \dot{Prod} = w_1 \cdot (& K_{pee,j} \cdot C_{ET} (P_j(0,0) + \lambda_{1,j}^{00}) \\ & + K_{tme,j} \cdot \lambda_{1,j}^{00} + K_{pbe,j} \cdot \lambda_{2,j}^{00} \\ & + K_{tmb,j} \cdot \lambda_{2,j}^{00}) V_l \end{aligned} \quad (76)$$

As equações apresentadas constituem o modelo fenomenológico do primeiro reator de polimerização, cuja simulação está sendo realizada no software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*).

3. Resultados e Discussões

O trabalho encontra-se em fase de desenvolvimento da simulação estacionária. Nesta fase ainda serão incluídos os modelos do vaso de flash e do segundo reator. Após a conclusão desta etapa, será feito o ajuste de parâmetros do modelo, que compreende um processo de otimização que utiliza dados de planta para ajustar as constantes cinéticas.

Considerando um ponto operacional estacionário, o modelo do primeiro reator, mesmo sem ajuste dos parâmetros é capaz de prever a taxa de produção, com apenas 10% de erro. A comparação dos dados simulados e

reais, frente a uma mudança na taxa de produção está ilustrada na Figura 3.

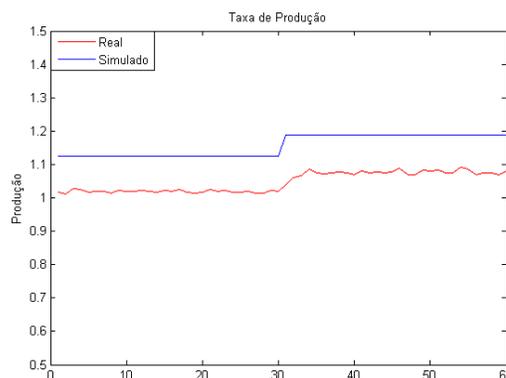


Figura 3: Resultados da simulação da taxa de produção

A predição da relação das concentrações de eteno e hidrogênio na fase gasosa também apresentou resultado satisfatório, conforme pode ser observado na Figura 4.

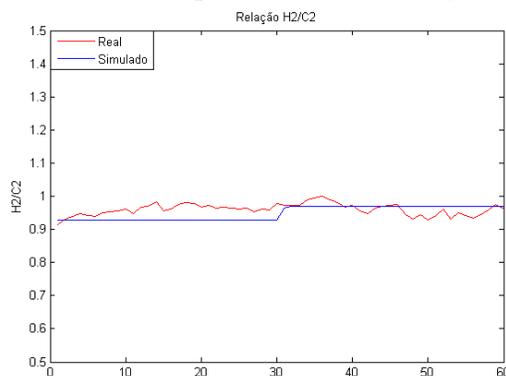


Figura 4: Resultados da simulação da relação H_2/C_2

4. Conclusão

Este trabalho apresentou uma proposta de modelo fenomenológico para um reator industrial de polimerização em lama.

Resultados preliminares mostraram uma boa predição do modelo para a taxa de produção do reator, indicando que a consideração de momentos para predição de polímero na cinética de reação está adequada. Estimativa dos parâmetros cinéticos será feita para ajuste do modelo aos dados reais dinâmicos da planta industrial. Considerando que os balanços de massa dos componentes e o modelo cinético estão ajustados, o modelo dinâmico será usado para desenvolvimento de um controlador preditivo multivariável para a planta industrial.

5. Referências

FONTES, C. H. O. *Análise e controle de um reator de copolimerização*. Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, SP, Brasil, 2001.

GAMBETTA, R. *Modelagem e simulação de reatores de polimerização em leito fluidizado*. Dissertação

de Mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, RS, Brasil, 2001.

NEUMANN, G.A. *Modelagem e simulação de um reator tubular de alta pressão para produção de PEBD*. Dissertação de Mestrado, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, Porto Alegre, RS, Brasil, 2001.